

PCT/JP2004/017106

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年11月17日

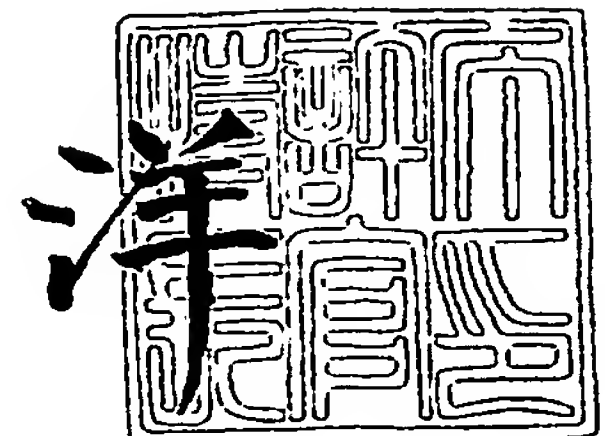
出願番号  
Application Number: 特願2003-386809  
[ST. 10/C]: [JP2003-386809]

出願人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2005年 1月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3122037

【書類名】 特許願  
【整理番号】 418T03017  
【提出日】 平成15年11月17日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B01J 20/10  
C07D227/087  
C07D201/04

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 水上 富士夫

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 丹羽 修一

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 横山 敏郎

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 花岡 隆昌

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 佐藤 剛一

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 池田 拓史

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内  
【氏名】 小村 賢一

【特許出願人】  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】  
【識別番号】 100102004  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 須藤 政彦  
【電話番号】 03-5202-7423

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

シクロヘキサノンオキシムから  $\epsilon$ -カプロラクタムを製造する方法において、結晶性層状ケイ酸塩化合物を脱水重縮合させることによって得られる、化学組成が  $[(Si_{36-x}T_y \cdot O_{72}) \cdot M_z]$  (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてのAl, Ga, Fe, Ceを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si-Oの共有結合からなる微細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)を持つゼオライト(Cylindrical Double Saw-Edged Zeolite-1、以下CDS-1と称する)を触媒として用いることを特徴とする $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【請求項 2】

大気圧中で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる、請求項1に記載の $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【請求項 3】

加熱温度が $300 \sim 800^\circ\text{C}$ の条件で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる、請求項1又は2に記載の $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【請求項 4】

加熱昇温速度が毎分 $0.1 \sim 10^\circ\text{C}$ の条件で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる、請求項1、2又は3に記載の $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【請求項 5】

CDS-1の合成工程において、その前駆体の結晶性層状ケイ酸塩化合物を第6族遷移金属酸化物により処理することによって得られるCDS-1を用いる、請求項1から4のいずれかに記載の $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【請求項 6】

CDS-1が、粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d (Å) が少なくとも下記表1に記載された回折ピークを示すものである、請求項1に記載の $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

表1

d (Å)	相対強度 (ピーク)
9.17 ± 0.05	100
6.86 ± 0.05	35
6.11 ± 0.05	5
5.50 ± 0.05	4
4.58 ± 0.05	3
4.44 ± 0.05	7
4.35 ± 0.05	7
4.09 ± 0.05	6
3.88 ± 0.05	8
3.81 ± 0.05	9
3.68 ± 0.05	3
3.43 ± 0.05	16
3.41 ± 0.05	18
3.31 ± 0.05	8
3.24 ± 0.05	9

## 【請求項 7】

CDS-1が、物理吸着による平均細孔径が $0.483 \text{ nm}$ 以上のマイクロ孔を有し、その体積が $0.6 \text{ cc/g}$ 以上である、請求項1に記載の $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【請求項 8】

ベックマン転位反応に用いる CDS-1 が、陽イオン交換体もしくは水素イオン交換体である、請求項 1 に記載の  $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 9】

シクロヘキサノンオキシムから  $\epsilon$ -カプロラクタムを製造する方法における反応温度が、 $150 \sim 500^{\circ}\text{C}$  である、請求項 1 に記載の  $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 10】

シクロヘキサノンオキシムの WHSV が、 $0.001\text{ h}^{-1}$  から  $20.0\text{ h}^{-1}$  である、請求項 1 に記載の  $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 CDS-1を用いた $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な高シリカゼオライト触媒を用いた $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、新規な結晶性ゼオライトCDS-1触媒を用いて、シクロヘキサノンオキシムから気相ベックマン転位反応により高効率で $\epsilon$ -カプロラクタムを製造することを可能とする新規 $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法に関するものである。

本発明は、6-ナイロン製造の主原料であり、有機化学工業の基幹物質の一つである、 $\epsilon$ -カプロラクタムの工業的製造方法の技術分野において、現在、この $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法は、シクロヘキサノンオキシムを硫酸触媒を用いて、液相反応で $\epsilon$ -カプロラクタムへと転位させる、いわゆるベックマン転位反応が主流となっているが、この方法では、例えば、多量の発煙硫酸の使用、装置の腐食、副生する硫酸の処理、高価な触媒等の使用、複雑な操作等の問題点の解決が強く要請されていること及びこれらのプロセスに代わる高シリカ組成のゼオライトを用いた合成プロセスの開発が世界的に注目されていることをふまえ、本発明者らが開発した、ベックマン転位に高性能を示す新しい高シリカゼオライト触媒を用いて、これらの問題点がなく、経済的、かつ低環境負荷の新しい合成プロセスを実現し得る新規 $\epsilon$ -カプロラクタムの合成技術を提供するものとして有用である。

## 【0002】

本発明において、CDS-1 (Cylindrical Double Saw-Edged Zeolite-1の省略名)とは、本発明者らが開発した、シリカからなる層状ケイ酸塩をトポステックに脱水重縮合して得られる新規高シリカゼオライトを意味するものである。従来、シリカゼオライトとして、シリカが主成分であるゼオライト(シリカライト)が知られているが、従来のシリカゼオライトでは、最大口径窓が10員環構成であるのに対し、CDS-1では、8員環となっており、楕円構造窓を形成している。本発明は、新規 $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法、より詳しくは、シクロヘキサノンオキシムから $\epsilon$ -カプロラクタムを製造するために、上記新規結晶性ゼオライト(CDS-1)触媒を用いることを特徴とする $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法を提供するものである。

## 【背景技術】

## 【0003】

$\epsilon$ -カプロラクタムは、6-ナイロン製造の主原料として、有機化学工業の基幹物質の一つである。現在、工業化されている $\epsilon$ -カプロラクタムの製造方法としては、シクロヘキサノンオキシムから硫酸触媒を用い、液相反応で $\epsilon$ -カプロラクタムへと転位させる、いわゆるベックマン転位反応が主流である。また、硫酸に代わる触媒として、固体酸を用いる方法も検討されている。これらの反応は、気相中で行われ、例えば、ほう酸系触媒(特許文献1、及び特許文献2)、シリカ・アルミナ系触媒(特許文献3)、固体リン酸触媒(特許文献4)、複合金属酸化物触媒(非特許文献1)、ゼオライト系触媒(非特許文献2、及び特許文献5)、が提案されている。また、最近では、固体酸の性質の少ない低固体酸性シリカゼオライト系触媒も検討されている(特許文献6、特許文献7、及び特許文献8)。

## 【0004】

前記の硫酸を用いる方法では、多量の発煙硫酸を使用するため、絶えず装置の腐食が問題となり、加えて、多量に副生する硫酸の処理が大問題となる。また、上述のように、上記問題を解決する方法として、固体酸を用いる方法が提案されているが、いずれの方法も、目的物である $\epsilon$ -カプロラクタムの選択率、触媒寿命等に問題がある。また、最近、低固体酸性シリカゼオライト(MFI型)によるベックマン転位反応が見出されて、高選択反応が報告がされている。この場合の低固体酸性シリカゼオライトは、高シリカ物(シリカライト又はZSM-5系)である。

## 【0005】



しかしながら、一般に、それらのものの調製にあたっては、結晶化調製剤として、TPAOH（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシレート）などの非常に高価なアミン類を多量に使用しなければならないという問題点がある。しかも、その合成は、水熱条件下で行われ、煩雑である上に、ゼオライト使用時にアミン類を焼きだすという操作を行う必要があり、熱エネルギーを多量に消費する。更に、この低アルミタイプのシリカゼオライトの合成には、アルミニウムの除去のために、複雑な操作を繰り返す必要があり、極めて高価な触媒となっている。このような現状から、当技術分野では、ベックマン転位に高性能を示すゼオライト系触媒で、製造工程が煩雑でなく、高価なアミンも用いない新しいゼオライトの開発が強く求められていた。

#### 【0006】

【特許文献1】特開昭53-37686号公報

【特許文献2】特開昭46-12125号公報

【特許文献3】英国特許第881927号明細書

【特許文献4】英国特許第881926号明細書

【特許文献5】特開昭57-139062号公報

【特許文献6】特開昭62-126167号公報

【特許文献7】特開昭63-54358号公報

【特許文献8】特開昭62-281856号公報

【非特許文献1】日本化学会誌, No. 1, 77 (1977)

【非特許文献2】Journal of Catalysis, 6, 247 (1966)

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、ゼオライトの経済的、かつ低環境負荷の合成プロセスを鋭意研究している過程で、新規シリカゼオライトCDS-1による新規合成プロセスを開発するに至り、更に研究を重ねて、本発明を完成した。本発明は、シクロヘキサノキシムからCDS-1を触媒として用いてベックマン転位反応によりε-カプロラクタムを製造する方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、ベックマン転位に高性能を示す新規高シリカゼオライト触媒であるCDS-1を用いて、高効率にε-カプロラクタムを合成する新規ε-カプロラクタムの工業的生産方法を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) シクロヘキサノキシムからε-カプロラクタムを製造する方法において、結晶性層状ケイ酸塩化合物を脱水重縮合させることによって得られる、化学組成が $[(Si_{36-x}T_y \cdot O_{72}) \cdot M_z]$ （式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてのAl, Ga, Fe, Ceを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。）で表され、Si-Oの共有結合からなる微細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造（原子配列）を持つゼオライト（Cylindrical Double Saw-Edged Zeolite-1、以下CDS-1と称する）を触媒として用いることを特徴とするε-カプロラクタムの製造方法。

(2) 大気圧中で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる、前記(1)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

(3) 加熱温度が300～800℃の条件で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる、前記(1)又は(2)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

(4) 加熱昇温速度が毎分0.1～10℃の条件で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる、前記(1)、(2)又は(3)に記載のε-カプロラクタムの製

造方法。

(5) CDS-1の合成工程において、その前駆体の結晶性層状ケイ酸塩化合物を第6族遷移金属酸化物により処理することによって得られるCDS-1を用いる、前記(1)から(4)のいずれかに記載のε-カプロラクタムの製造方法。

(6) CDS-1が、粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d (Å)が少なくとも下記表2に記載された回折ピークを示すものである、前記(1)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

表2

d (Å)	相対強度 (ピーク)
9. 17 ± 0. 05	100
6. 86 ± 0. 05	35
6. 11 ± 0. 05	5
5. 50 ± 0. 05	4
4. 58 ± 0. 05	3
4. 44 ± 0. 05	7
4. 35 ± 0. 05	7
4. 09 ± 0. 05	6
3. 88 ± 0. 05	8
3. 81 ± 0. 05	9
3. 68 ± 0. 05	3
3. 43 ± 0. 05	16
3. 41 ± 0. 05	18
3. 31 ± 0. 05	8
3. 24 ± 0. 05	9

(7) CDS-1が、物理吸着による平均細孔径が0. 483 nm以上のマイクロ孔を有し、その体積が0. 6 cc/g以上である、前記(1)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

(8) ベックマン転位反応に用いるCDS-1が、陽イオン交換体もしくは水素イオン交換体である、前記(1)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

(9) シクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法における反応温度が、150~500℃である、前記(1)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

(10) シクロヘキサノンオキシムのWHSVが、0. 001 h<sup>-1</sup>から20. 0 h<sup>-1</sup>である、前記(1)に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

#### 【0009】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、結晶性層状ケイ酸塩化合物を脱水重縮合させることによって得られる、化学組成が $[(Si_{36-x}Ty \cdot O_{72}) \cdot Mz]$  (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてのAl, Ga, Fe, Ceを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si-5員環及び8員環からなる微細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)を持つことを特徴とするゼオライト(CDS-1)を触媒として用いて、シクロヘキサノンオキシムからベックマン転位反応によりε-カプロラクタムを製造することを特徴とするものである。

#### 【0010】

本発明の方法で使用するCDS-1ゼオライトの構造的な特徴を説明すると、このCDS-1は、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環及び8員環からなる細孔が、図1に示されるような幾何学的配列により全体を構成する結晶構造(原子配列)を持つことを特徴とする高シリカ含有のゼオライトである。本発明で用いられるゼオライトは、このような構造的な特徴を有するものであれば、いずれの方法で得られたものでも良く、その製造方法は特に制限されない。

## 【0011】

本発明で用いるCDS-1ゼオライトは、粉末X線回折で下記表3に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

## 【0012】

表3

	d (Å)
9.	17 ± 0.05
6.	86 ± 0.05
6.	11 ± 0.05
5.	50 ± 0.05
4.	84 ± 0.05
4.	70 ± 0.05
4.	58 ± 0.05
4.	44 ± 0.05
4.	35 ± 0.05
4.	09 ± 0.05
3.	88 ± 0.05
3.	81 ± 0.05
3.	68 ± 0.05
3.	43 ± 0.05
3.	41 ± 0.05
3.	31 ± 0.05
3.	24 ± 0.05
3.	07 ± 0.05

## 【0013】

また、本発明のCDS-1ゼオライトは、図1に示されるような、大きさの異なる円筒型の細孔が交互にシート上に積み重なった構造をしており、その結晶構造は、シート構造の歪を生じやすく、場合によっては、上記の回折パターン以外に、下記表4に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

## 【0014】

表4

	d (Å)
9.	25 ± 0.05
8.	85 ± 0.05
7.	67 ± 0.05
6.	85 ± 0.05
6.	14 ± 0.05
4.	74 ± 0.05
4.	65 ± 0.05
4.	49 ± 0.05
4.	40 ± 0.05
4.	10 ± 0.05
3.	90 ± 0.05
3.	84 ± 0.05
3.	71 ± 0.05
3.	44 ± 0.05
3.	34 ± 0.05
3.	26 ± 0.05
3.	08 ± 0.05

## 【0015】



この場合であっても、その細孔構造は、後述の $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR及び窒素吸着の測定結果により、表2で示されるCDS-1ゼオライトのものと基本的に同一である。したがって、CDS-1ゼオライトは、その平均構造が、斜方晶の結晶構造から若干歪んで低い対称性の結晶構造へ変化することはあるが、その場合でも、骨格の幾何学的配置は、図1を満たしている。

#### 【0016】

次に、この高シリカゼオライト触媒CDS-1の合成方法の一例を説明する。本発明では、CDS-1ゼオライトの合成に、前駆体化合物として、好適には、例えば、結晶性層状化合物PLS-1（特願2002-331333）と同一のものをを用いることができる。ここで、このPLS-1（Pentasil Layered Silicate）について詳細に説明すると、この結晶性層状化合物は、 $\text{Si-O}$ の4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環による微細孔がシリケート内に含まれた構造を有している。このPLS-1は、好適には、例えば、シリカ源、イオン半径1.0オングストローム以上のアルカリ源、直径3.0オングストローム以上のアミン等の有機結晶化調整剤、及び溶媒から有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩として合成される。結晶化調整剤としては、好適には、例えば、四級アミンTMAOH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシレート）が使用される。

#### 【0017】

このPLS-1の製造方法における反応成分とその反応モル比は、一般式が $[(\text{Si}_{18-x}\cdot\text{O}_{38})\cdot\text{M}_y\cdot(\text{TMA})_z\cdot(\text{H}_2\text{O})_w]$ （式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、 $x$ は $0\leq x\leq 1.2$ 、 $y$ は $0.5\leq y\leq 1.5$ 、 $z$ は $6\leq z\leq 8$ 、 $w$ は $0.02\leq w\leq 1.5$ の範囲を表す。）で表される、結晶性層状化合物の組成によって適宜定めることができる。

#### 【0018】

得られたPLS-1を、例えば、任意の大きさのガラス管に入れ、窒素トラップ及びターボ分子ポンプの付いた汎用真空ラインにガラス管を接続し、真空中で加熱処理することでCDS-1ゼオライトが得られる。このとき、到達真空度は、好ましくは $1\times 10^{-3}$ ～ $1\times 10^{-8}$  torrの範囲であり、加熱温度は、好ましくは $300\sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $400\sim 800^\circ\text{C}$ であるが、これらに制限されるものではない。

#### 【0019】

上記加熱処理することにより得られる化合物は、はじめの重量に対して約20%減少する。最終の生成物は、白色粉末であり、粉末XDRによる分析において、回折ピークは、表2に示されるものと同一であり、CDS-1ゼオライトの特徴的な回折ピークを有している。

#### 【0020】

このゼオライトの窒素ガスの等温吸着性を調べた結果を図2に示す。図2に示されるように、このゼオライトは、気体の吸着性能が高いことがわかる。また、このゼオライトは、窒素ガスの吸脱着に履歴があることから、外表面吸着の特性を有していることがわかる。また、図3に、結晶構造モデルをもとに算出される、 $\text{Si-O}$ 骨格構造に含まれる2種類のケイ素8員環の有効細孔径を示す。ここで、酸素原子の半径は、文献に従って1.3 Åとした（Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson 2001, P. 11, ATRAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES, Elsevier参照）。図3に示されるように、細孔径は平均0.48 nmであり、既知のゼオライトの細孔径と同レベルの細孔を有している。

#### 【0021】

このようにして合成した化合物が、細孔構造を持ったゼオライトであることは、 $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR、SEM及び粉末XRDの測定と、詳細な結晶構造解析により確認される。なお、以下の解析データは、後述する実施例1の試料で解析し、得たものである。 $^{29}\text{Si}$ -MAS NMRスペクトルを図4に示す。スペクトル中にはQ4に帰属されるピークのみがみられる。通常、ゼオライトは、結晶外表面を除き、完全に閉じた $\text{Si-O}$ ネットワーク構造であるので、Q4のみしか表れない。このことから、局所構造がゼオライト

トに特有な細孔構造に起因したものであることがわかる。ケイ素5員環及び8員環からなる細孔の存在は、粉末XRDデータによる結晶構造解析から、図1に示される骨格構造に酷似した結晶構造が得られることによって確認される。

#### 【0022】

以上のように、本発明で使用する新規高シリカゼオライト触媒CDS-1は、ペンタシル型筒連結層状化合物PLSを減圧下加熱することにより、層間にシラノール基の脱水縮合を起こさせ、環状ゼオライトとすることで合成されるものであり、製造工程が簡単であり、均一なゼオライトが得られ易いという利点を持っている。しかも、PLS合成時に使用する結晶化調整剤の四級アミンTMAOH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシレート）も、MFIシリカライト、シリカライトに使用される高価なTPAOH（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシレート）と比べて、市販価格で約1/2から1/3と廉価であるという利点もある。また、PLSからCDS-1合成時に使用されたTMAOHの大部分が回収されるので、TMAOHを繰り返し使うことができる、という大きな利点もある。更に言えば、TMAOHを取り出すのに焼成という操作を行わなくても良いという利点もある。

#### 【0023】

本発明では、上記CDS-1の合成過程において、好適には、結晶性層状ケイ酸塩化合物を大気圧中で脱水重縮合させる方法が採用される。その場合、好適には、加熱温度は300～800℃であり、加熱昇温速度は毎分0.1～10℃である。また、本発明では、CDS-1として、好適には、例えば、その前駆体を第6族遷移金属酸化物（Cr, Mo, Wなど）により処理することにより得られるCDS-1、また、窒素吸着による細孔分布解析から平均細孔径が0.48nm以上のマイクロ孔を有し、その体積が0.6cc/g以上であるCDS-1、更に、陽イオン交換体もしくは水素イオン交換体としてのCDS-1、例えば、硝酸アンモニウムを用いてイオン交換を行い、プロトン置換したCDS-1、が用いられるが、これらに制限されない。

#### 【0024】

本発明の、シクロヘキサノキシムからε-カプロラクタムを製造する方法において、好適には、反応温度は150～500℃、シクロヘキサノキシムのWHSVは0.001h<sup>-1</sup>から20.0h<sup>-1</sup>である。本発明は、シクロヘキサノキシムを、気相でε-カプロラクタムへと転位させる、いわゆるベックマン転位反応において、新規な結晶性CDS-1ゼオライト触媒を用いることを特徴とするものであり、それ以外の構成については、特に制限されるものではなく、通常の方法、反応条件、及び反応装置等を使用することができる。本発明により、例えば、希釈溶媒としてメタノールを使用し、360℃の反応条件で95%の転化率、85%の選択性でε-カプロラクタムが得られることが分かった。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明により、（1）新規な結晶性CDS-1ゼオライト触媒を用いた、ε-カプロラクタムの製造方法を提供できる、（2）ベックマン転位に高性能を示す新規シリカ系ゼオライト触媒を用いて、ε-カプロラクタムを高効率で合成することができる、（3）従来法におけるような、多量の発煙硫酸の使用、多量に副生する硫酸の処理等の問題のない、新しい転位反応を確立することができる、（4）ゼオライト系触媒として、簡便な工程で、低コストで合成したCDS-1を使用する新しい合成プロセスを提供することができる、という効果が奏される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

次に、本発明を製造例及び実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、以下の例によって何ら限定されるものではない。

以下のにおいて、粉末X線回折（XRD）パターンは、マックスサイエンス社M21X及びMXP3TA-HRを使用し、CuKα線及びCuKα1線を用いて、0.02°間隔

のステップスキャンにより得た。結晶構造解析には、指数付けプログラム TREOR 90、リートベルト解析プログラム RIETAN-2000、Ceri us 2 (アクセルリス株式会社) を用いた。また、熱重量分析には TGA-DTA 2000 (マックサイエンス社) を、 $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR には AMX-500 (ブルカーバイオスピン社) を使用した。窒素吸着等温線は、ASAP 2010 (島津製作所社) 及びベルソープ 36 (日本ベル社) により、77 K にて測定した。

#### 【0027】

##### 製造例 1

##### (1) 層状化合物 PLS-1

$\text{SiO}_2$  (商品名: Cab-O-Sil M5、CABOT Co. 製) を 10.0 g 取り、15% 濃度の TMAOH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 22.0 g、0.5 規定の KOH を 5.0 g、 $\text{H}_2\text{O}$  を 25.0 g、1,4-dioxane を 50.0 g に加えて、1 時間程良く攪拌し、テフロン (登録商標) 内筒を有する SUS 316 製内容積 300 ml のオートクレーブに移し、150℃で10日間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、アセトン及び水で洗浄を行い、70℃の温度下で12時間乾燥させ粉末状の生成物を得た。

#### 【0028】

また、この生成物が層状化合物 PLS-1 であることを、 $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR 及び、SEM 及び XRD 測定により確認した。この生成物の粉末 X 線回折パターンから、表 5 に示される PLS-1 に特有の格子面間隔  $d$  (Å) が得られた。

#### 【0029】

表 5

$d$ (Å)
10.46 ± 0.1
8.38 ± 0.1
7.34 ± 0.1
7.00 ± 0.1
6.51 ± 0.1
6.45 ± 0.1
5.86 ± 0.05
5.82 ± 0.05
5.66 ± 0.05
5.23 ± 0.05
5.07 ± 0.05
4.90 ± 0.05
4.75 ± 0.05
4.57 ± 0.05
4.40 ± 0.05
4.35 ± 0.05
4.26 ± 0.05
4.19 ± 0.05
4.00 ± 0.05

#### 【0030】

##### (2) CDS-1 ゼオライトの製造

この PLS-1 を内径 25 mm のガラス管に入れ、真空ラインに接続し、 $5 \times 10^{-6}$  torr の真空下で、室温から 500℃まで4時間かけて昇温、4時間保持、及び1時間かけて室温まで冷却、の3行程からなる熱処理を行い、灰色の粉末である CDS-1 ゼオライト前駆体を生成物として得た。図 5 に、CDS-1 の走査型電子顕微鏡写真像を示す。1辺 1~2  $\mu\text{m}$ 、厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  の薄い鱗片状の結晶形態であり、層状構造である PLS-1 と幾何学的に相似な構造変化によって、CDS-1 ゼオライトが生成されていること



がわかる。

#### 【0031】

##### 製造例 2

##### CDS-1 ゼオライトの製造

製造例 1 において、CDS-1 を合成するのに、設定温度を 575℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1 が生成物として得られた。

#### 【0032】

##### 製造例 3

##### CDS-1 ゼオライトの製造

製造例 1 において、CDS-1 を合成するのに、設定温度を 650℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1 が生成物として得られた。

#### 【0033】

##### 製造例 4

##### CDS-1 ゼオライトの製造

製造例 1 において、CDS-1 を合成するのに、設定温度を 725℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1 が生成物として得られた。

#### 【0034】

##### 製造例 5

##### CDS-1 ゼオライトの製造

製造例 1 において、CDS-1 を合成するのに、設定温度を 800℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1 が生成物として得られた。

#### 【0035】

##### 製造例 6

##### CDS-1 ゼオライトの製造

製造例 1 において、CDS-1 を合成するのに、設定温度を 425℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においては、粉末 XRD パターンにおいて CDS-1 と特徴づけられるピークが観測されたが、図 6 に示されるように、それ以外の回折ピークも若干観測され、生成物は、構造変化における中間体であると考えられる。

#### 【0036】

##### 製造例 7

##### CDS-1 ゼオライトの製造

製造例 1 において、熱処理設定温度を 200℃、300℃、及び 350℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例では、元の層状化合物 PLS-1 に特徴づけられる粉末 XRD パターンが観察され、CDS-1 が合成されなかった。これらのことから、図 6 で示されるように、熱処理温度が約 400℃を境界に PLS-1 から CDS-1 へ構造変化していることがわかる。

#### 【0037】

以下に、CDS-1 のベックマン転位による ε-カプロラクタム合成の有効性について実施例をあげて詳細に説明する。

#### 【0038】

##### 触媒試験

シクロヘキサノンオキシムから ε-カプロラクタムを得る気相ベックマン転位反応を内径 8 mm の固定層反応器内にて実施した。触媒が粉末の場合は、石英ウールと混ぜ併せて用いた。粒状のものは、一旦、圧縮成型した後、粉碎して 10~20 メッシュに調製した。触媒量は 0.5 g とした。大凡の触媒層の長さは約 30 mm である。5% シクロヘキサノンオキシム濃度の溶液を気化し、キャリアーガス（窒素）と共に反応器に供給した。主

反応条件は、常圧、300～400℃でシクロヘキサノンオキシムの空間速度WHSV＝0.025h<sup>-1</sup>～25h<sup>-1</sup>とした。反応生成物の収集はドライアイスマタノールで冷却した。得られた反応生成物は、内部標準としてウンデカン酸メチルを使用したガスクロマトグラフィー（J&W Scientific DB-1701 Length 30m, φ0.25mm）にて分析した。生成物の確認は、GCMS（Varian Inova 500）を用いて行った。固体酸点の測定は、アンモニアTPD（日本ベル TPD-1AT（TCD Dec.）法）によった。

**【0039】**

シクロヘキサノンオキシムの転化率及びε-カプロラクタムの選択率は、次式から求めた。転化率（%）＝「（X－Y）／X」×100、選択率（%）＝「Z／（X－Y）」×100。ただし、X、Y及びZは以下の通りである。

X＝原料シクロヘキサノンオキシムのモル数

Y＝未反応シクロヘキサノンオキシムのモル数

Z＝生成物中のε-カプロラクタムのモル数

**【実施例1】****【0040】**

CDS-1（H交換型）の0.5gを触媒とし、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスとして、窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は75%であり、ε-カプロラクタムの選択率は75%強であった。

**【実施例2】****【0041】**

CDS-1（H交換型）の0.5gを触媒とし、反応温度364℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は99%であり、ε-カプロラクタムの選択率は76%強であった。

**【実施例3】****【0042】**

CDS-1（H交換型）の粒状整形体（10メッシュ）0.5gを触媒とし、反応温度364℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は100%であり、ε-カプロラクタムの選択率は54.8%強であった。

**【実施例4】****【0043】**

CDS-1（陽イオン型）の粒状整形体（10メッシュ）0.5gを触媒とし、反応温度364℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は45.6%であり、ε-カプロラクタムの選択率は49%強であった。

**【実施例5】****【0044】**

CDS-1（陽イオン型）粉末0.5gを触媒とし、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は40%であり、ε-カプロラクタムの選択率は80%強であった。

**【実施例6】****【0045】**

原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液の注入量を3倍の0.075ml/minで供給した以外は、実施例1と同様の反応、すなわち、CDS-1（H交換型



) の 0.5 g を触媒とし、反応温度 355℃、スリープガスガスとして窒素を 10 ml/min 流し反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は 87.7% であり、ε-カプロラクタムの選択率は 63.8% 強であった。

#### 【実施例 7】

##### 【0046】

反応温度 370℃とした以外は実施例 6 と同様の反応、すなわち、CDS-1 (H 交換型) の 0.5 g を触媒とし、原料 5% 濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液の注量を 3 倍の 0.075 ml/min で供給、スリープガスガスとして窒素を 10 ml/min 流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシム転化率は 98% であり、ε-カプロラクタムの選択率は 37.8% 強であった。

#### 【実施例 8】

##### 【0047】

スリープガスガスとして窒素を 30 ml/min 流した以外は、CDS-1 (H 交換型) の 0.5 g を触媒とし、反応温度 355℃、原料 5% 濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を 0.025 ml/min で供給し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は 45% であり、ε-カプロラクタムの選択率は 40% 強であった。

##### 【0048】

#### 比較例

市販の MFI (シリカ: アルミナ比 = 700 以上) の 0.5 g を触媒とし、反応温度 350℃、原料 5% 濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を 0.025 ml/min で供給し、スリープガスガスとして窒素を 10 ml/min 流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は 40% であり、ε-カプロラクタムの選択率は 50% 強であった。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0049】

本発明は、CDS-1 を用いた ε-カプロラクタムの製造方法に係るものであり、本発明により、新規なシリカ系ゼオライト触媒を用いて、シクロヘキサノンオキシムから ε-カプロラクタムを高効率で製造することが可能な新規ベックマン転位反応を提供することができる。本発明で用いる CDS-1 は、分子サイズが小さく廉価なテトラメチルアンモニウムハイドロキシレートを経晶調整剤に持ち得るため、回収、及び再利用が可能であり、この CDS-1 を用いることにより、従来法に比べて、低コストの合成プロセスを構築できる。この CDS-1 は、原料がシリカ源のみであり、通常のアルミナ含有ゼオライトとは異なるものであり、アルミナ・シリカの結合に由来する酸性的な性質は持っておらず、したがって、本発明により、従来の固体酸性質を利用する反応とは異なる反応方法が提供される。従来法では、触媒として発煙硫酸が主に使用されているため、アンモニアにより中和する際、大量の硫酸が併産することが知られているが、本発明は、このような不要な副生成物を生じることのないクリーンな反応プロセスを提供できる。本発明により、経済的、かつ低環境負荷の合成プロセスを利用した ε-カプロラクタムの生産システムを確立することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0050】

【図 1】 図 1 は、一般式で表される CDS-1 ゼオライトの骨格構造を任意の 3 方位から示す。白色の球が、Si 原子を表し灰色の球が O 原子を表す。

【図 2】 図 2 は、実施例で得られた CDS-1 ゼオライトの窒素脱・吸着等温線を示す。

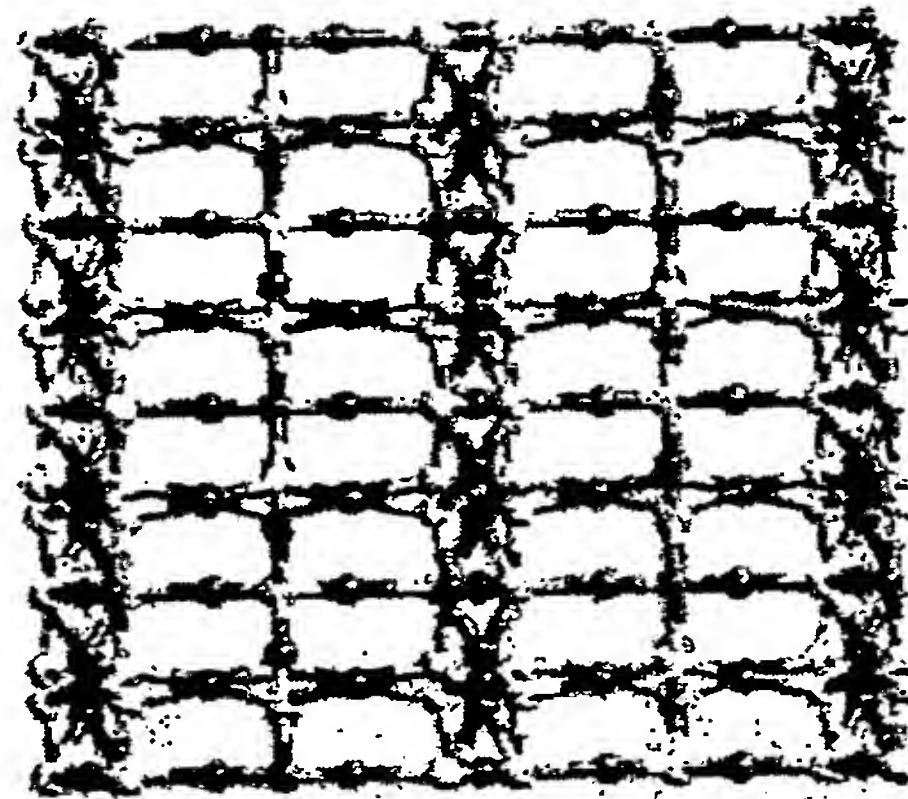
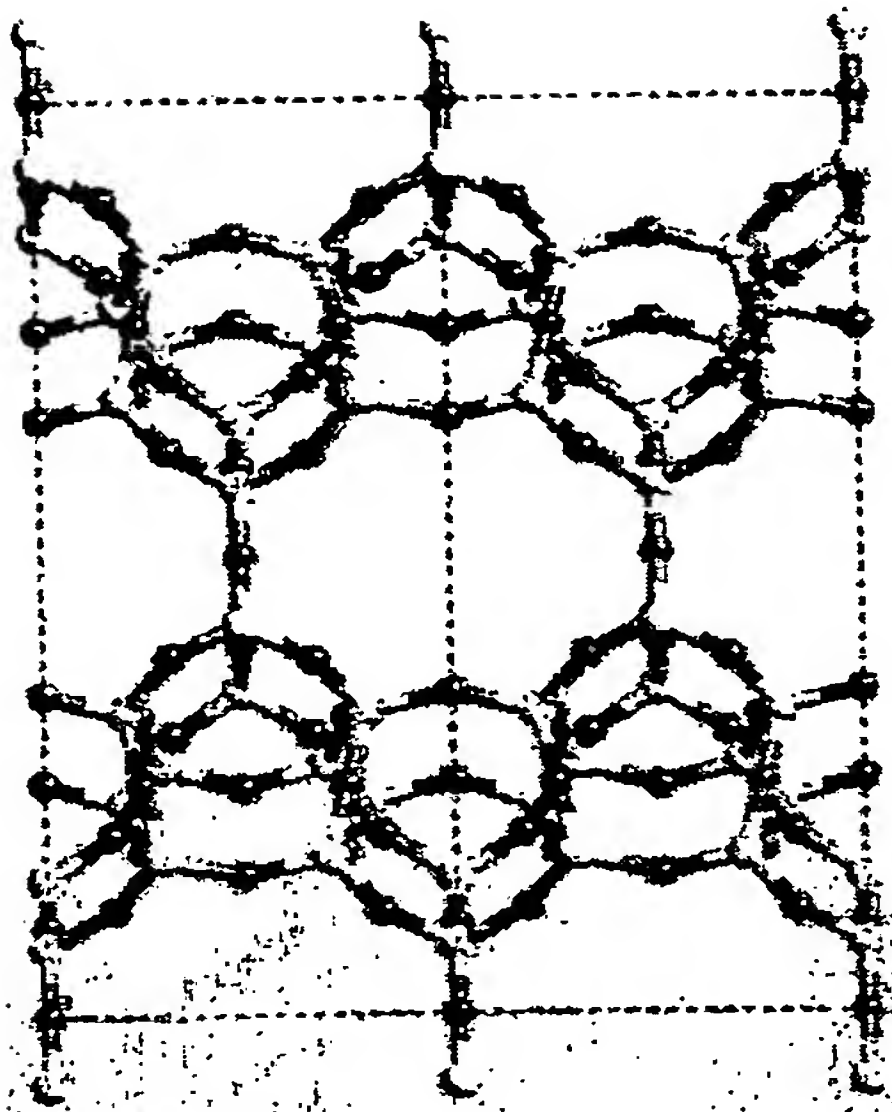
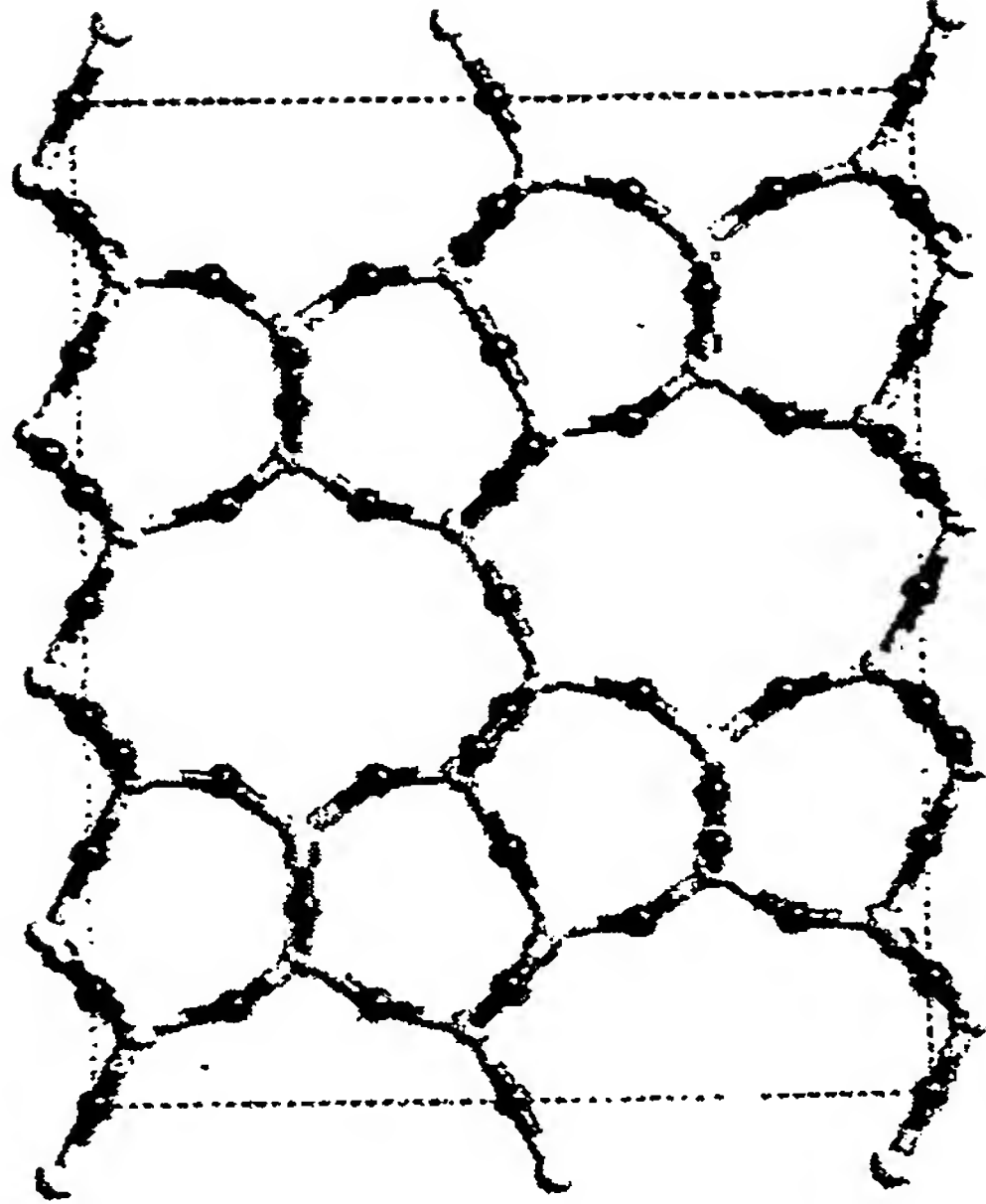
【図 3】 図 3 は、実施例で得られた CDS-1 ゼオライトの骨格構造から計算される細孔径を示す。

【図 4】 図 4 は、実施例で得られた CDS-1 ゼオライトの  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR 結果を示すスペクトル図である。

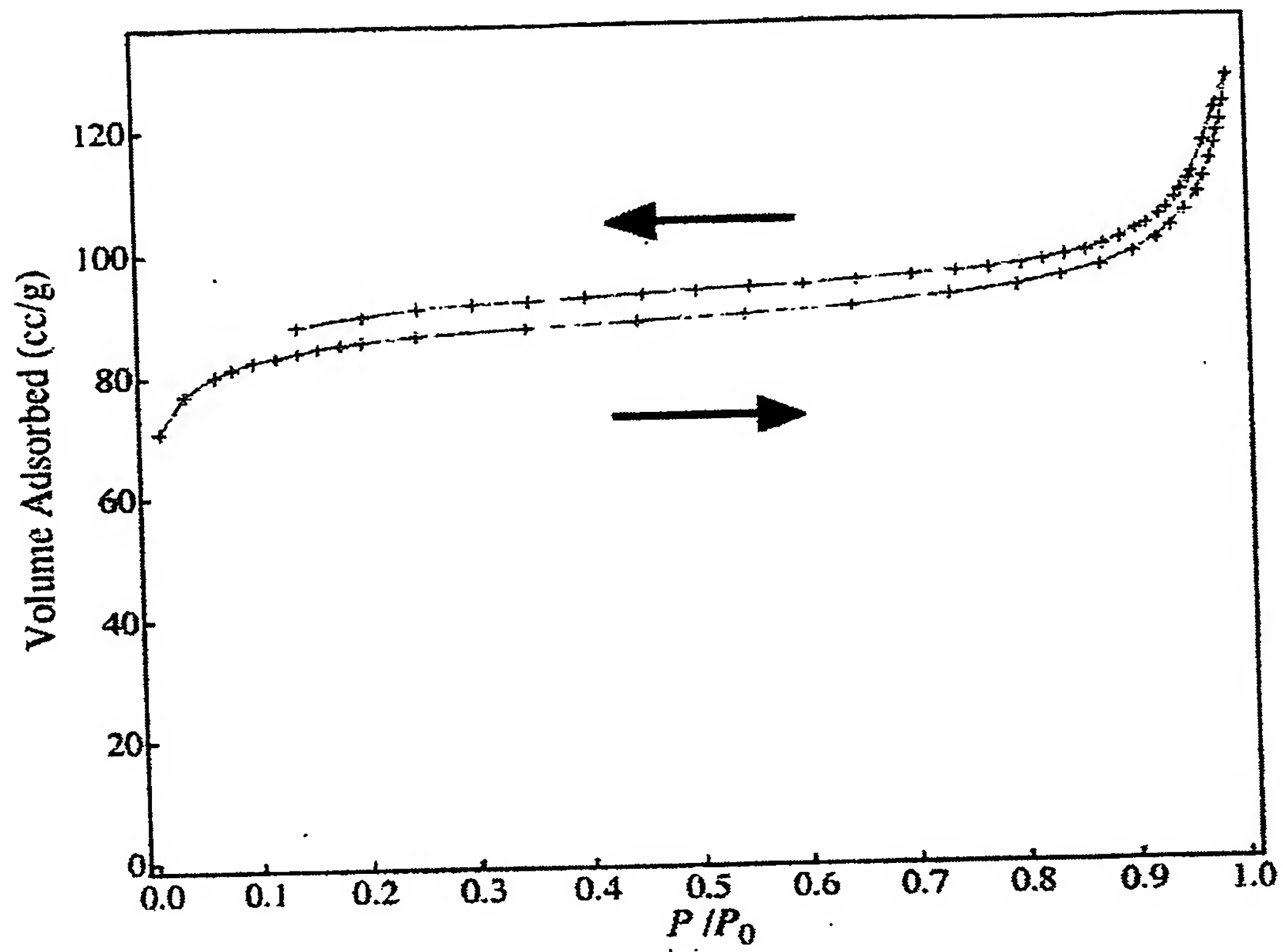
【図 5】図 5 は、実施例で得られた C D S - 1 ゼオライトの走査型電子顕微鏡（S E M）写真である。

【図 6】図 6 は、真空加熱処理における設定温度ごとの粉末 X R D パターンを示す。

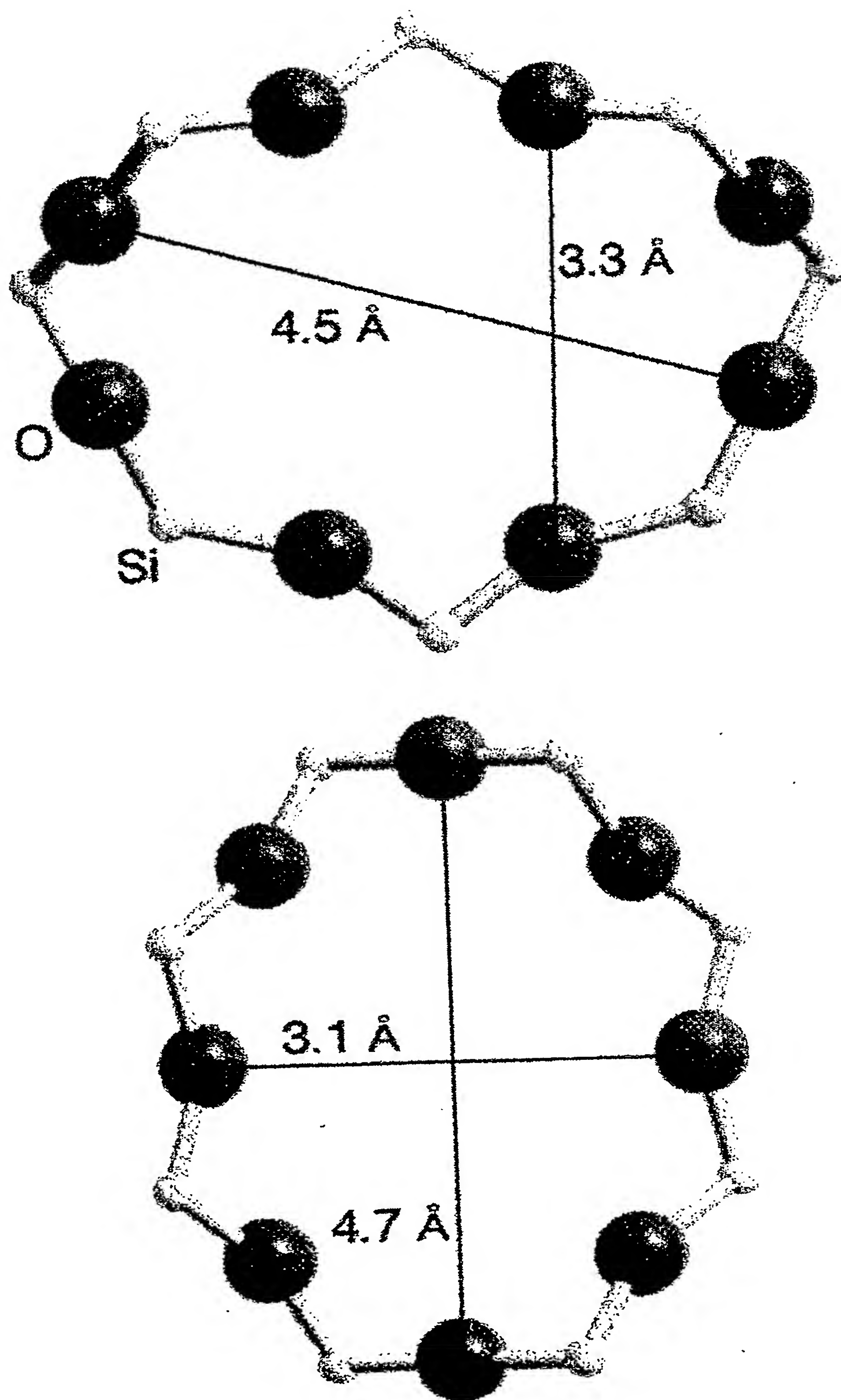
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】

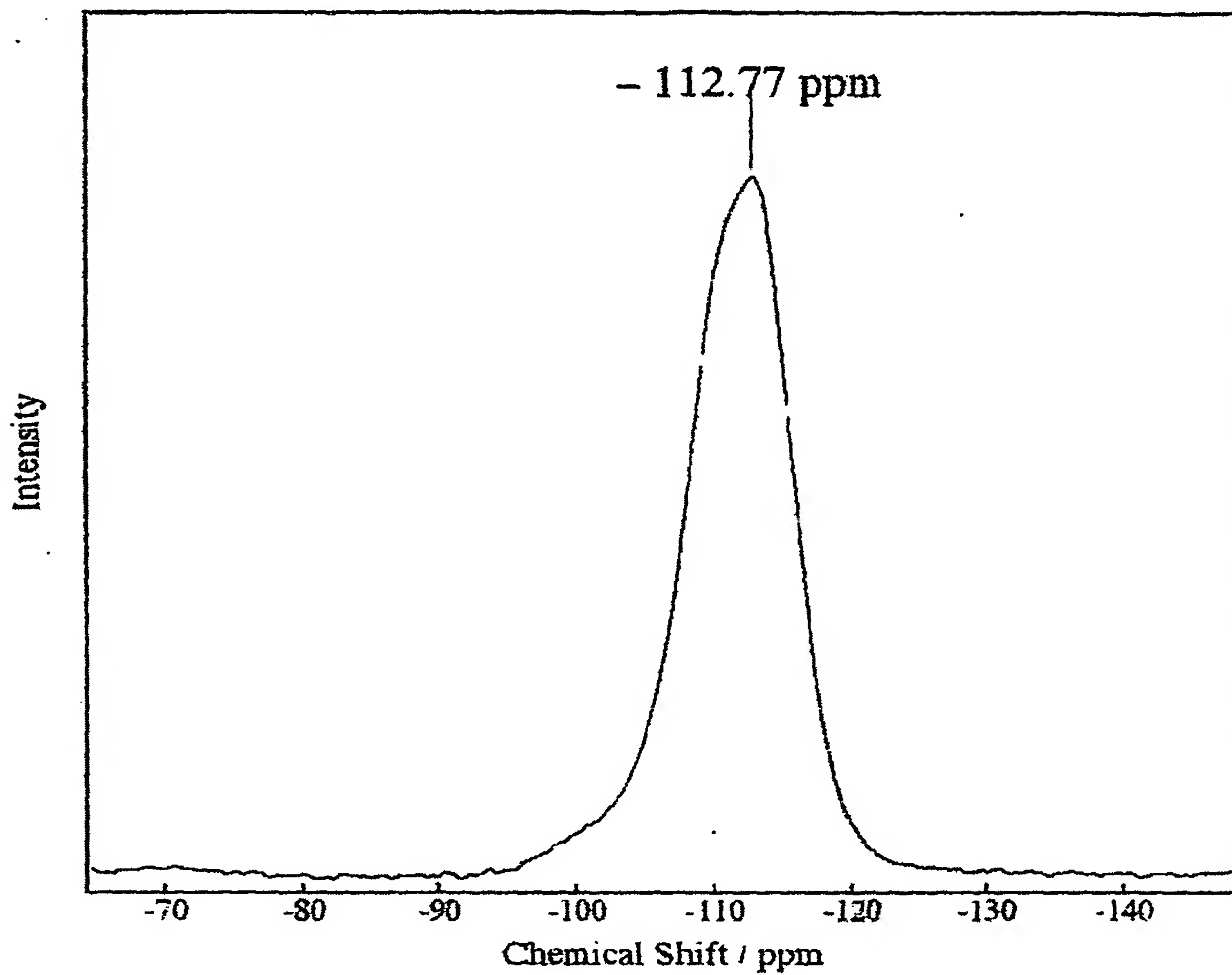


【図 3】

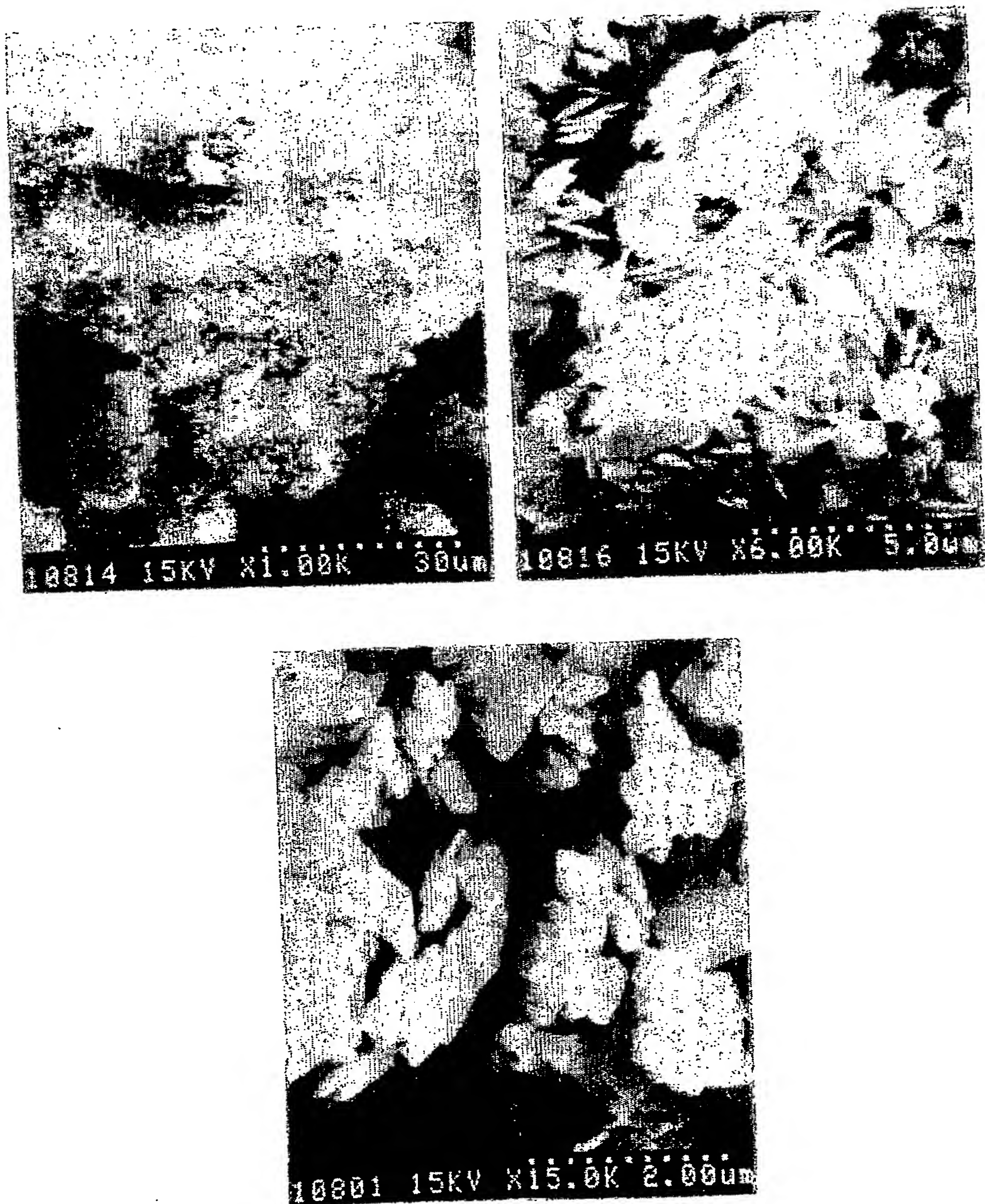




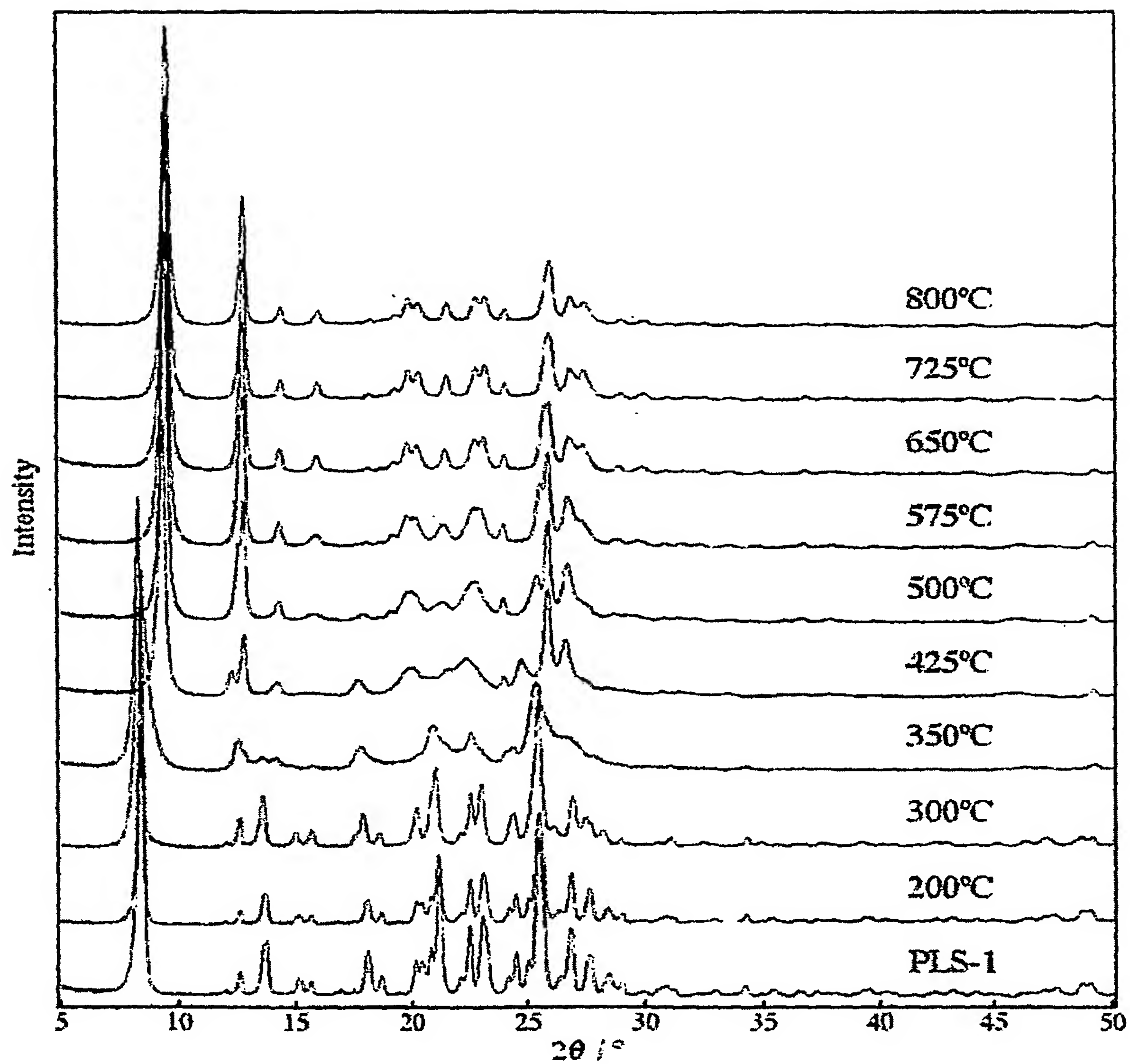
【図 4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CDS-1を用いたε-カプロラクタムの製造方法を提供する。

【解決手段】 シクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法において、結晶性層状ケイ酸塩化合物を脱水重縮合させることによって得られる、化学組成が  $[(Si_{36-x}T_y \cdot O_{72}) \cdot M_z]$  (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてのAl, Ga, Fe, Ceを表し、xは  $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは  $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは  $0 \leq z \leq 3.0$  の範囲を表す。) で表され、Si-Oの共有結合からなる微細孔構造を有する新規ゼオライト (Cylindrical Double Saw-Edged Zeolite-1、以下CDS-1と称する) を触媒として用いることを特徴とするε-カプロラクタムの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 6 8 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更新月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017106

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-386809  
Filing date: 17 November 2003 (17.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**